

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001817

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-031953
Filing date: 09 February 2004 (09.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 9 日
Date of Application:

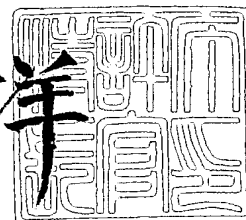
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 1 9 5 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 3 1 9 5 3]

出 願 人 日 本 化 薬 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



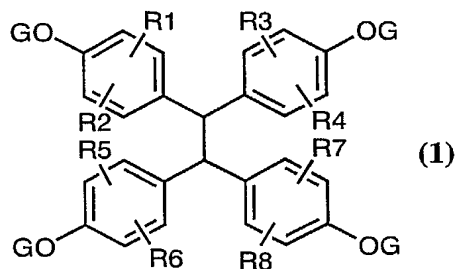
【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2660
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07D303/27
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 3 3 - 5 プラザ赤羽 1 0 1 号
 【氏名】 田中 竜太郎
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 2 - 3 3 6
 【氏名】 中西 政隆
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県さいたま市緑区東大門 2 - 2 1 - 2
 【氏名】 赤塚 泰昌
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3 - 3 1 - 9
 【氏名】 小柳 敬夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000004086
 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社
 【代表者】 島田 紘一郎
 【電話番号】 03-3237-5234
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010319
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C)、及び下記一般式 (1)

【化 1】



〔式中、R 1～R 8はそれぞれ独立して水素原子、C 1～C 4のアルキル基またはハロゲン原子を示し、Gはグリシジル基を示す〕

で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物を含有する硬化剤 (D) を含む感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

一般式 (1) で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物の硬化剤 (D) 中の含有率が 60 モル% 以上である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) が、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物 (c) との反応生成物である請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) が、分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (d) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物 (e)、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (f)、及び任意成分としてのジオール化合物 (g) との反応生成物である請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の硬化物の層を有する基材。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の基材を有する物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物並びにその硬化物

【技術分野】

【0001】

本発明は、テトラフェニルエタン誘導体のエポキシ化物を含有する硬化剤を用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物に関する。更に詳細には、プリント配線板用ソルダーレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁材料、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、感光性光導波路等として有用な、現像性、耐熱性、熱安定性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、耐溶剤性、耐PCT性、耐熱衝撃性に特に優れた硬化物を与える感光性樹脂組成物並びにその硬化物に関する。更に、該硬化物の層を有する基材とそれを有する物品に関する。

【背景技術】

【0002】

感光性を有するエポキシカルボキシレート化合物を含有する感光性樹脂組成物は、環境に優しく、熱的・力学的性質に優れ、基材に対する接着性等の特性のバランスに優れている。このため、塗料、コーティング、接着剤等の分野で用いられてきた。最近では、電気・電子部品製造用途やプリント基板（配線板）製造用途等の分野でも広く使用され、益々その応用範囲が広がりつつある。しかしながら、この応用分野の拡大に伴い、更に耐熱性、密着性等の高い機能の付加が要求されるようになっている。

【0003】

携帯通信機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、プリント配線板は高精度・高密度化が求められており、それに伴い基板の製造に使用されるソルダーレジストへの要求もより高度となり、従来以上の耐熱性、熱安定性を保ちながら基板密着性、高絶縁性、無電解金メッキ耐性等の特性をもつことが要求されているが、現在市販されているソルダーレジストではこれらの要求に対応できない。例えば、特許文献1には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、架橋剤及びエポキシ樹脂からなるソルダーマスク組成物が記載されている。しかしながら、この組成物の硬化物では十分な耐熱性、密着性、耐メッキ性が得られなかった。また、特許文献2には、ウレタン変性ビニルエステル樹脂を含有する光重合性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、この組成物の硬化物でも、十分な耐熱性、密着性が得られなかった。なお、特許文献3にはテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物が記載されているが、感光性樹脂組成物としての記載はない。

【0004】

【特許文献1】特開昭61-243869号公報

【特許文献2】特開平9-52925号公報

【特許文献3】特開平9-3162号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のようにプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像が描画可能で、活性エネルギー線に対する感光性に優れ、アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、得られる硬化膜がソルダーマスクに要求される諸特性を満足する樹脂組成物並びにその硬化物が要望されている。

【課題を解決するための手段】

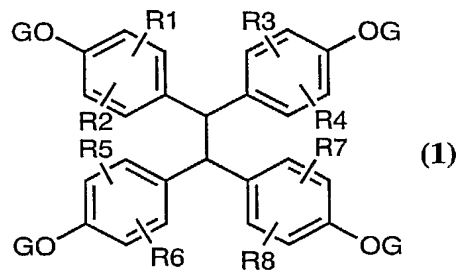
【0006】

本発明者らは前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

1) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、及び下記一般式(1)

【0007】

【化1】



【0008】

〔式中、R1～R8はそれぞれ独立して水素原子、C1～C4のアルキル基またはハロゲン原子を示し、Gはグリシジル基を示す〕

で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物を含有する硬化剤(D)を含む感光性樹脂組成物；

2) 一般式(1)で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物の硬化剤(D)中の含有率が60モル%以上である上記1)記載の感光性樹脂組成物；

【0009】

3) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物(c)との反応生成物である上記1)または2)に記載の感光性樹脂組成物；

4) アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)が、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物(e)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(f)、及び任意成分としてのジオール化合物(g)との反応生成物である上記1)または2)に記載の感光性樹脂組成物；

【0010】

5) 上記1)～4)のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物；

6) 上記5)に記載の硬化物の層を有する基材；

7) 上記6)に記載の基材を有する物品；

に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の感光性樹脂組成物は、タック性に優れ、紫外線等の活性エネルギー線の露光により硬化し得られる塗膜の形成において光感度性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成でき、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性、絶縁性、耐PCT性、耐熱衝撃性等も十分に満足するものであり、特に、プリント配線板用ソルダーレジストインキに適する感光性樹脂組成物であり、また、光導波路形成用感光性樹脂組成物としても適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)、及び上記一般式(1)〔式中、R1～R8はそれぞれ独立して水素原子、C1～C4のアルキル基またはハロゲン原子を示し、Gはグリシジル基を示す〕で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物を含有する硬化剤(D)を含む。

【0013】

アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)としては、例えば、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物

物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物 (c) との反応生成物、あるいは分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (d) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物 (e)、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (f)、及び任意成分としてのジオール化合物 (g) との反応生成物が挙げられる。

【0014】

分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) としては、特にエポキシ当量が 100~900 g/当量のエポキシ化合物が好ましい。エポキシ当量が 100 g/当量未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の分子量が小さく成膜が困難になったり、フレキシブル性が十分得られなくなることが有り、また、エポキシ当量が 900 g/当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) の導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

【0015】

分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0016】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、例えば、エピクロン N-770 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、D. E. N438 (ダウ・ケミカル社製)、エピコート 154 (油化シェルエポキシ (株) 製)、EPPN-201、RE-306 (いずれも日本化薬 (株) 製) 等が挙げられる。

【0017】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、例えば、エピクロン N-695 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S (いずれも日本化薬 (株) 製)、UVR-6650 (ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195 (住友化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

【0018】

トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂として、例えば、EPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H (いずれも日本化薬 (株) 製)、TACTIX-742 (ダウ・ケミカル社製)、エピコート E1032H60 (油化シェルエポキシ (株) 製) 等が挙げられる。

【0019】

ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂として、例えば、エピクロン EXA-7200 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、TACTIX-556 (ダウ・ケミカル社製) 等が挙げられる。

【0020】

ビスフェノール型エポキシ樹脂として、例えば、エピコート 828、エピコート 1001 (いずれも油化シェルエポキシ (株) 製)、UVR-6410 (ユニオンカーバイド社製)、D. E. R-331 (ダウ・ケミカル社製)、YD-8125 (東都化成 (株) 製) 等のビスフェノール-A 型エポキシ樹脂、UVR-6490 (ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170 (東都化成 (株) 製) 等のビスフェノール-F 型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0021】

ビスフェノール型エポキシ樹脂として、例えば、NC-3000、NC-3000-H (いずれも日本化薬 (株) 製) 等のビスフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000 (油化シェルエポキシ (株) 製) のビスフェノール型エポキシ樹脂、YL-6121 (油化シェル

エポキシ(株)製)等が挙げられる。

【0022】

ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂として、例えば、エピクロンN-880(大日本インキ化学工業(株)製)、エピコートE157S75(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。

【0023】

ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂として、例えば、NC-7000(日本化薬(株)製)、EXA-4750(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0024】

脂環式エポキシ樹脂として、例えば、EHP E-3150(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。

複素環式エポキシ樹脂として、例えば、TEPIC(日産化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0025】

本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としては、例えば、アクリル酸類、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸あるいは飽和若しくは不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。

【0026】

アクリル酸類としては、例えば、(メタ)アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物、飽和若しくは不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられる。

【0027】

エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としては、感光性樹脂組成物としたときの活性エネルギー線に対する感度の点で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸が特に好ましい。

【0028】

本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に用いる多塩基酸無水物(c)としては、分子中に1個以上の酸無水物構造を有するものであれば全て用いることができるが、無水コハク酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリン-ビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンの中から選択される多塩基酸無水物が好ましい。

【0029】

一方、本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に用いる分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)としては、特にエポキシ当量が100~900g/当量のエポキシ化合物(d)であることが好ましい。エポキシ当量が100g/当量未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が小さく成膜が困難になったり、フレキシブル性が十分得られなくなることが有り、

また、エポキシ当量が900g/当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)の導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

【0030】

分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(d)の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノーリジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型樹脂のジエポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型樹脂のジエポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型樹脂のジエポキシ化合物、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ化合物とは、例えば、エピハロヒドリンを用いたグリシジルエーテル化により得られる。

【0031】

これらエポキシ化合物の市販品としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン(株)製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304(いずれも三井化学(株)製)、DER-331、DER-332、DER-324(いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850(いずれも大日本インキ(株)製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、YD-8125(東都化成(株)製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170(いずれも東都化成(株)製)、エピクロン830、エピクロン835(いずれも大日本インキ(株)製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBPA-DGE(丸善石油化学(株)製)、リカレジンHBE-100(新日本理化(株)製)等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、DER-513、DER-514、DER-542(いずれもダウ・ケミカル社製)等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021(ダイセル(株)製)、リカレジンDME-100(新日本理化(株)製)、EX-216(ナガセ化成(株)製)等の脂環式エポキシ樹脂、ED-503(旭電化(株)製)、リカレジンW-100(新日本理化(株)製)、EX-212、EX-214、EX-850(いずれもナガセ化成(株)製)等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLEP-50、FLEP-60(いずれも東レチオール(株)製)等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000(ジャパンエポキシレジン(株)製)等のビスフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

【0032】

本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に用いるジイソシアネート化合物(e)としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであればすべて用いることが可能であり、また同時に複数のジイソシアネート化合物を使用してもよい。なかでも柔軟性等の点から、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、ア

リルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンまたはノルボルナン-ジイソシアネートメチルが好ましい。

【0033】

本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に用いる分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(f)としては、分子中にアルコール性水酸基またはフェノール性水酸基と、カルボキシ基を同時に有するジオール化合物であれば全て用いることができるが、アルカリ水溶液による現像性に優れるアルコール性水酸基が好ましく、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の化合物が挙げられる。

【0034】

本発明に使用するアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の製造に用いてもよいジオール化合物(g)としては、2個の水酸基が2個の相異なる炭素原子に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物であれば全て用いることができ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、末端に水酸基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有しポリスチレンを側鎖に持つマクロモノマー、末端に水酸基を有しポリスチレン-アクリロニトリル共重合体を側鎖に持つマクロモノマー等のジオール化合物、あるいはこれらのジオール化合物とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のオキサイド類との反応物が挙げられる。

【0035】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される前記のアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15~70重量%、好ましくは20~60重量%である。

【0036】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される架橋剤(B)としては、置換基を有していてもよい(メタ)アクリレート類が挙げられる。使用しうる架橋剤の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)との反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノまたはポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリ

セリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等)と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2~40重量%、好ましくは3~30重量%である。

【0037】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される光重合開始剤(C)としては特に限定されず、通常の感光性樹脂組成物に含有される光重合開始剤を使用することができる。光重合開始剤(C)の具体例としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類;アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等のアセトフェノン類;2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類;2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類;アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類;ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類;2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。これらの含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1~30重量%、好ましくは2~25重量%である。

【0038】

これら光重合開始剤(C)は単独または2種以上の混合物として使用できる。更に、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等の第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の硬化促進剤等と組み合わせて使用することもできる。これらの硬化促進剤の添加量としては、光重合開始剤(C)に対して100重量%以下の添加量が好ましい。

【0039】

本発明の感光性樹脂組成物を構成する硬化剤(D)には、上記一般式(1)[式中、R₁~R₈はそれぞれ独立して水素原子、C₁~C₄のアルキル基またはハロゲン原子を示し、Gはグリシジル基を示す]の構造で表されるエポキシ化合物を含有する。

硬化剤(D)は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱されることにより反応し、更に強固な薬品耐性(耐酸性、耐溶剤性、耐金メッキ性等)を有する硬化塗膜を与えるのに寄与し、例えば、エポキシ基を有する化合物類である。

【0040】

一般式(1)で表されるエポキシ化合物として具体的には、例えば、1,1,2,2-テトラキス(p-グリシジルオキシフェニル)エタン等が挙げられる。

【0041】

一般式(1)で表されるエポキシ化合物の硬化剤(D)中の含有率としては60モル%以上が好ましく、70モル%以上が特に好ましい。一般式(1)で表されるエポキシ樹脂の硬化剤(D)中の含有率が低いと感光性樹脂組成物の軟化点が下がり、硬化物の耐熱性、熱安定性や現像性の性能低下を引き起こす。含有率は、例えば、高分解能液体クロマトグラフィーを用いて硬化剤(D)を分析し、一般式(1)で表されるエポキシ化合物のピークの面積または面積百分率から求められる。

【0042】

該硬化剤(D)のエポキシ当量は、120~200g/当量が好ましく、150~180

0 g/当量がより好ましい。

【0043】

硬化成分 (D) の含有割合は、本発明のアルカリ水溶液可溶性樹脂の固形分酸価とその使用量から計算された当量の 100%~200% の量が好ましい。

この量が 100% より少ないと、カルボキシル基が残存してしまうため硬化後の膜の耐薬品性等が低下し、200% を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が著しく低下するため好ましくない。

【0044】

なお、硬化剤 (D) は予め前記樹脂組成物に混合しておいてもよいが、プリント配線板への塗布前に用事混合して用いることもできる。即ち、前記アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化剤 (D) を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いるものである。

。

【0045】

本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) は、前記の分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) との反応 (以下第一の反応という) により得られるアルコール性水酸基を有するエポキシカルボキシレート化合物と、多塩基酸無水物 (c) を反応 (以下第二の反応という) して得ることができる。

【0046】

また、本発明の感光性樹脂組成物の構成成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) は、前記の分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (d) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) との反応 (以下第三の反応という) により得られるアルコール性水酸基を有するエポキシカルボキシレート化合物と、ジイソシアネート化合物 (e) 及び分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (f) をウレタン化反応 (以下第四の反応という) して得ることができる。この時、任意成分としてジオール化合物 (g) を反応させてもよい。

【0047】

第一の反応は、無溶剤もしくは水酸基を有さない有機溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル (例えば、グルタル酸ジメチル等)、コハク酸ジアルキル (例えば、コハク酸ジメチル等)、アジピン酸ジアルキル (例えば、アジピン酸ジメチル等) 等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には前記の架橋剤 (B) 等の、単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0048】

この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) を、エポキシ化合物 (a) 1 当量に対し 80~120 当量% であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を起こしたり、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の熱安定性が低くなる傾向がある。

【0049】

反応時には反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は反応物に対して 0.1~10 重量% である。反応温度は 60~150℃ であり、また反応時間は 5~60 時間程度が好ましい。使用する触媒の具体例としては、例えば、トリエチ

ルアミン、ベンジルジメチルアミン、塩化トリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0050】

また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等を使用するのが好ましい。

【0051】

第一の反応は適宜サンプリングしながら行い、その酸価が $1 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下、好ましくは $0.5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下となった時点を終点とする。

【0052】

第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に前記の多塩基酸無水物 (c) を加え反応させるエステル化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用する場合にその使用量は反応物に対して 10 重量% 以下が好ましい。反応温度としては $40 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、また、反応時間は 5～60 時間程度である。

【0053】

第三の反応は、無溶剤もしくは水酸基を有さない有機溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル (例えば、グルタル酸ジメチル等)、コハク酸ジアルキル (例えば、コハク酸ジメチル等)、アジピン酸ジアルキル (例えば、アジピン酸ジメチル等) 等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等、更には前記の架橋剤 (B) を溶剤として用い、単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0054】

この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) を、エポキシ化合物 (d) 1 当量に対し 80～120 当量% が好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を起こしたり、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) の熱安定性が低くなる傾向がある。

【0055】

反応時には反応を促進させる触媒の使用が好ましく、該触媒の使用量は反応物に対して 0.1～10 重量% である。反応温度は $60 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、また反応時間は 5～60 時間程度である。該触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、塩化トリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0056】

また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等を使用するのが好ましい。

【0057】

第三の反応は適宜サンプリングしながら行い、その酸価が $1 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下、好ましくは $0.5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下となった時点を終点とする。

【0058】

第四の反応は、第三の反応終了後、反応液に前記の分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(f)、及び任意成分としてのジオール化合物(g)を加え分散液または溶液とした後、更に前記のジイソシアネート化合物(e)を徐々に加え反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用してもよく、その場合の該触媒の使用量は反応物に対して10重量%以下である。反応温度としては40~120℃であり、また、反応時間は5~60時間程度である。なお、この際前記の溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。

【0059】

第四の反応は適宜サンプリングしながら行い、サンプルの赤外吸収スペクトルにおけるイソシアネート構造に基づく 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

【0060】

各成分の仕込み量において、多塩基酸無水物(c)はアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の固形分酸価が $50\sim150\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ となるような計算量を添加するのが好ましい。固形分酸価が $50\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ 未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分となり、パターンニングを行った場合に残渣として残り、最悪の場合にはパターンニングができなくなる。また、固形分酸価が $150\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ を超える場合にはアルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

【0061】

分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(f)の仕込み量は、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の固形分酸価が $50\sim150\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ となるような計算量を添加する。

【0062】

ジイソシアネート化合物(e)の仕込み量は、 $\{(\text{第一の反応により生成したエポキシカルボキシレート化合物のモル数}+\text{化合物(f)のモル数})+\text{任意成分としてのジオール化合物(g)のモル数}\}/(\text{化合物(e)のモル数})$ の比が1~5の範囲になる量が好ましい。この値が1未満の場合、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の末端にイソシアネート基が残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化するので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性樹脂(A)の分子量が低くなり、タック性や感度に問題を生じる。

【0063】

こうして得られるアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)は、溶剤を使用した場合にはこれをその溶媒に応じた各々の方法で除去することにより、単離することもできる。

【0064】

本発明のアルカリ水溶液可溶性樹脂(A)はアルカリ水溶液に可溶であるが、前記の反応に用いた溶媒にも可溶であり、ソルダーレジスト、メッキレジスト等を使用した場合、種々の溶剤で現像することも可能である。

【0065】

本発明の感光性樹脂組成物の構成成分である硬化剤(D)に含まれる上記一般式(1)
[式中、R1~R8はそれぞれ独立して水素原子、C1~C4のアルキル基またはハロゲン原子を示し、Gはグリシジル基を示す]で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物を得るには、例えば、特開昭57-38814号公報等の文献公知の方法またはそれに準じた方法等により得られる。

【0066】

即ち、フェノール類を酸触媒の存在下でグリオキザールと反応させる。フェノール類として具体的には、例えば、フェノール；クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソブチルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキル置換フェノールの各種o-, m-, p-異性体；キシレノール、メチルエチルフェノール、メチル-n-プロピルフェノール、メチルイソブチルフェノール、メチル-t-ブチルフェノール等のアルキル二置換フェノールの各種位置異性体；

並びにこれらのハロゲン置換体が挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。フェノール類の使用量は、グリオキザール1モルに対して通常4～50モル、好ましくは5～40モルである。また、グリオキザールは通常その水溶液が用いられる。

【0067】

反応に用いる酸触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、シュウ酸等の無機若しくは有機酸、または三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸が挙げられ、特にp-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸が好ましい。これら酸触媒の使用量は特に限定されるものではないが、グリオキザール1モルに対して0.001～0.1モル程度である。

【0068】

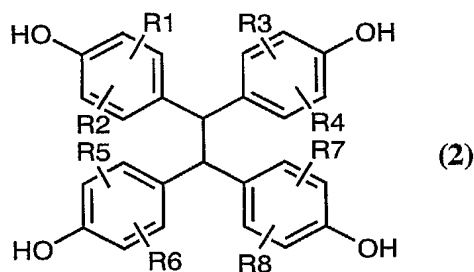
上記反応は無溶剤下あるいは有機溶剤の存在下で行うことができる。有機溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。有機溶剤の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して50～300重量%が好ましく、100～250重量%が特に好ましい。反応温度は通常50～150℃、反応時間は1～10時間程度である。

【0069】

反応終了後、後処理として中和処理あるいは水洗処理を行った後、加熱減圧下で未反応のフェノール類及び溶剤を留去し、下記一般式(2)で表される化合物及びその位置異性体等を含む混合物を得ることができる。

【0070】

【化2】



[式中、R1～R8は前記と同じ意味を示す]

【0071】

必要に応じて、該混合物から一般式(2)で表される化合物を公知の方法等で精製し、モル分率を60%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上とした混合物を得ることもできる。該混合物を以下、特に断りのない限り混合物(E)とする。

精製の方法としては、例えば、得られた混合物のガラス状固体をトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤に溶解し、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の貧溶媒(目的とする化合物の溶解度が小さい溶媒)を加える操作を数回繰り返すことにより結晶を析出させる方法が挙げられる。また、上記の方法以外でも、例えば、特開平7-76538号公報に記載の方法に準じて精製可能である。また、一般式(2)で表される化合物には市販されているものもあり、それを用いて以下の反応に付してもよい。

【0072】

次に、混合物(E)を公知の方法等によりグリシジルエーテル化(エポキシ化)する。即ち、混合物(E)と過剰のエピハロヒドリンの溶解混合物にアルカリ金属水酸化物を添加し、または添加しながら20～120℃の温度で反応させることにより可能である。該反応においてアルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合は該水溶液を連続的に反応混合物内に添加すると共に、減圧下または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に水とエピハロヒドリンを分液し、水は除去し、エピハロヒドリンは反応混合物内に連続的に戻す方法でもよい。

【0073】

また、混合物 (E) とエピハロヒドリンの溶解混合物に塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩を添加し、50～150℃で反応させて得られる混合物 (E) のハロヒドリンエーテル化物に、アルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、更に20～120℃の温度で反応させ脱ハロゲン化水素 (閉環) させる方法でもよい。

【0074】

これらの反応において使用されるエピハロヒドリンの量は、混合物 (E) の水酸基1当量に対し、1～20モル、好ましくは1.5～10モル程度である。アルカリ金属水酸化物の使用量は、混合物 (E) の水酸基1当量に対し0.8～1.5モル、好ましくは0.9～1.1モル程度である。更に反応を円滑に進行させるために、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等を添加して反応を行うことが好ましい。

【0075】

アルコール類を添加する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対して2～40重量%が好ましく、特に4～30重量%が好ましい。

また、非プロトン性極性溶媒を添加する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対して5～100重量%が好ましく、特に10～90重量%が好ましい。

【0076】

混合物 (E) のエポキシ化反応の反応溶液を水洗後、または水洗すること無しに加熱減圧下エピハロヒドリンや溶媒等を留去し、必要により更に脱ハロゲン化反応 (閉環) を行う。即ち、有機溶剤に溶解し、混合物 (E) の水酸基1モルに対して、0.025～0.3モルのアルカリ金属水酸化物を加え、好ましくは40～90℃で30分～3時間攪拌する。用いる溶剤の具体例としては、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられるが、メチルイソブチルケトン、トルエンが好ましい。これらは単独もしくは混合して使用できる。アルカリ金属水酸化物は5～50重量%水溶液を用いることが好ましい。

【0077】

反応終了後、得られた樹脂溶液を数回水洗した後、有機溶剤を減圧下で留去することにより、エポキシ樹脂混合物を得ることができる。

【0078】

このようにして得られるエポキシ樹脂混合物は、一般式 (1) で表される化合物、一般式 (2) で表される化合物と一般式 (1) で表される化合物との反応物、更にその化合物と一般式 (1) で表される化合物あるいは一般式 (2) で表わされる化合物が反応した化合物等と、それらの位置異性体等を含むが、硬化剤 (D) として本発明の感光性樹脂組成物に用いることができる。

純度の高い一般式 (2) で表される化合物を、後記の実施例に示すようにエポキシ化することにより一般式 (1) で表されるテトラフェニルエタン誘導体のエポキシ化物を60モル%以上の含有率で含む硬化剤 (D) を製造することができる。

【0079】

本発明の感光性樹脂組成物は、前記のアルカリ水溶液可溶性樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C)、硬化剤 (D) を混合、必要に応じて3本ロールミル等で混練することにより得ることができる。

【0080】

更に必要に応じて、それ自体公知の各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレー等の充填剤、アエロジル等のチキソトロピー付与剤、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン等の着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等を本発明の感光性樹脂組成物の諸性能を高める目的で加えてもよい。

【0081】

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとして用いることもできる。

【0082】

本発明の感光性樹脂組成物（液状またはフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0083】

本発明の硬化物は、紫外線等の活性エネルギー線照射により本発明の感光性樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等の活性エネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。

【0084】

本発明の感光性樹脂組成物の硬化物は、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光用基材に利用され、これらの基材も本発明に含まれる。更にこれらの基材を用いる、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等の物品も本発明に含まれる。

硬化物層の膜厚は通常 0.5 ~ 160 μm 程度であり、1 ~ 100 μm 程度が好ましい。

【0085】

本発明の感光性樹脂組成物を使用したプリント配線板の製造法を示す。例えば、本発明の感光性樹脂組成物の溶液（例えば、カルビトールアセテート溶液）を使用し、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により 5 ~ 160 μm の膜厚で塗布し、塗膜を通常 50 ~ 110℃、好ましくは 60 ~ 100℃ の温度で乾燥させる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の活性エネルギー線を通す。通常 10 ~ 2000 mJ/cm^2 程度の強さで照射し、未露光部分を後記する現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じて更に紫外線を照射し、次いで通常 100 ~ 200℃、好ましくは 140 ~ 180℃ の温度で加熱処理をすることにより、耐金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0086】

前記の現像に使用される現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液や水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。また、必要に応じて前記の感光性樹脂組成物を溶解しうる有機溶媒を現像液として使用してもよい。

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例等に限定されるものでない。

【0088】

合成例 1

攪拌装置、還流管をつけた 3 L フラスコ中に、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) として、EOCN-103S（日本化薬（株）製、多官能クレゾー

ルノブラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量：215.0 g/当量)を860.0 g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) としてアクリル酸 (分子量：72.06) を288.3 g、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを492.1 g、熱重合禁止剤として3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを4.921 g 及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを用いて4.921 g 仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5 mg・KOH/g 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物を得た。

次いでこの反応液に、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを169.8 g 加え、多塩基酸無水物 (c) としてテトラヒドロ無水フタル酸201.6 g を仕込み、95℃で4時間反応させ、アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) を67重量%で含む樹脂溶液を得た (A-1)。酸価を測定したところ69.4 mg・KOH/g (固形分酸価：103.6 mg・KOH/g) であった。

【0089】

合成例 2

攪拌装置、還流管をつけた3 L フラスコ中に、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (d) として、RE-310S (日本化薬 (株) 製、2官能ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量：184.0 g/当量) を368.0 g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) としてアクリル酸 (分子量：72.06) を141.2 g、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルを1.02 g 及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを用いて1.53 g 仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5 mg・KOH/g 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物 (理論分子量：509.2) を得た。

次いでこの反応液に、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを755.5 g、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (f) として2, 2-ビス (ジメチロール) -プロピオン酸 (分子量：134.16) を268.3 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノンを用いて1.08 g、ジオール化合物 (g) としてスピログリコール (分子量：304.38) 140.3 g を加え、45℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物 (e) としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (分子量：210.27) 485.2 g を反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトルにおける 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなるまで、凡そ6時間反応させ、アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A) を65重量%で含む樹脂溶液を得た (A-2)。酸価を測定したところ、52.0 mg・KOH/g (固形分酸価：80.0 mg・KOH/g) であった。

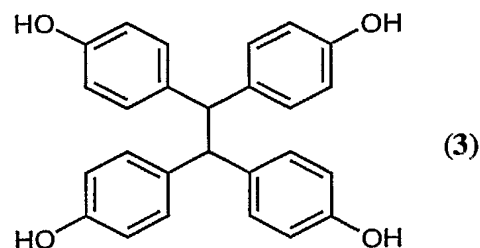
【0090】

合成例 3

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら、下記式 (3)

【0091】

【化3】



【0092】

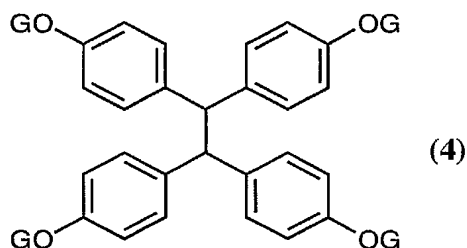
で表される化合物のモル分率が99%以上である混合物 (旭有機材工業 (株) 製 TEP-D F) 149 g、エピクロルヒドリン555 g、メタノール111 g を仕込み溶解させ

た。70℃に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム60gを100分かけて分割添加し、その後、更に70℃で75分間反応させた。反応終了後ロータリーエバポレーターを使用し130℃、5mmHgの加熱減圧下で、過剰のエピクロルヒドリンとメタノールを留去し、残留物に470gのメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

このメチルイソブチルケトン溶液を70℃に加熱し、メタノール23gと30重量%の水酸化ナトリウム水溶液10gを添加し1時間反応させた後、洗浄液のpHが中性となるまで水洗を繰り返した。水層を分離除去し、ロータリーエバポレーターを使用して油層から加熱減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、下記式(4)

【0093】

【化4】



【0094】

[式中、Gはグリシジル基を示す]

で表される化合物のモル分率が74% (高分解能液体クロマトグラフィーにより測定) であるエポキシ樹脂混合物(D-1) 219gを得た。エポキシ当量は170g/当量、150℃における溶融粘度(150℃におけるコーンプレート法により測定 測定器: コーンプレート(ICI) 高温粘度計 (RESEARCH EQUIPMENT (LONDON) LTD. 製) コーンNo.: 3 (測定範囲0~2.00Pa·s) 試料量: 0.155±0.01g)は0.4ポイズ、軟化点(JIS K-7234に基づき測定)は81.4℃であった。

【0095】

実施例1、2

合成例3で得られた硬化剤(D-1)を用い、表1に示す配合割合で混合し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により乾燥膜厚が15~25μmの厚さになるようにプリント基板に塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置((株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用い回路パターンを描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150℃の熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。塗膜についてタック性の試験を、現像を行って現像性、解像度の試験を、得られた硬化物について、光感度、表面光沢、基板そり、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性、耐PCT性、耐熱衝撃性の試験を行なった。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0096】

(タック性) 基板に塗布した乾燥後の塗膜に脱脂綿をこすりつけ、塗膜のタック性を評価した。

○・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・脱脂綿の糸くずが膜に張り付く。

【0097】

(現像性) 下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され現像できた。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0098】

(解像性) 乾燥後の塗膜に $50 \mu\text{m}$ のネガパターンを密着させ、積算光量 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

○・・・パターンエッジが直線で、解像されている。

×・・・剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

【0099】

(光感度) 乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(コダック社製)を密着させ積算光量 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

【0100】

(表面光沢) 乾燥後の塗膜に $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○・・・曇りが全く見られない。

×・・・若干の曇りが見られる。

【0101】

(基板そり) 下記の基準を使用した。

○・・・基板にそりは見られない。

△・・・ごくわずか基板がそっている。

×・・・基板のそりが見られる。

【0102】

(屈曲性) 硬化膜を 180°C に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○・・・膜面に割れは見られない。

×・・・膜面が割れる。

【0103】

(密着性) JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100個作りセロテープ(R)によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・剥れの無いもの。

×・・・剥離するもの。

【0104】

(鉛筆硬度) JIS K5400に準じて評価を行った。

【0105】

(耐溶剤性) 試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの。

【0106】

(耐酸性) 試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの。

【0107】

(耐熱性) 試験片にロジン系ブラックスを塗布し 260°C の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0108】

(耐金メッキ性) 試験基板を、30℃の酸性脱脂液(日本マクダーミット製、Metex L-5Bの20vol%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、水洗した。次に、この基板を30℃の触媒液(メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液)に7分間浸漬し、水洗し、85℃のニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液(メルテックス製、オウロレクトロレスUP 15vol%とシアン化金カリウム 3vol%の水溶液、pH6)に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に60℃の温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○・・・全く異常が無いもの。

×・・・若干剥がれが観られたもの。

【0109】

(耐PCT性) 試験基板を121℃、2気圧の水中で96時間放置し、外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの。

【0110】

(耐熱衝撃性) 試験片を、-55℃/30分、125℃/30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの。

×・・・塗膜にクラックが発生したもの。

【0111】

比較例

実施例1、2の硬化剤(D-1)の替わりに日産化学(株)製TEPICを用い、表1に示す配合割合で混合し、比較用の感光性樹脂組成物を得た。これから実施例1、2と同様にして硬化膜を得た。実施例1、2と同様に試験を行い、それらの結果を表2に示す。

【0112】

表1

	注	実施例		比較例
		1	2	
樹脂溶液				
A-1		51.80		51.80
A-2			51.80	
架橋剤(B)				
DPHA	*1	3.38		3.38
HX-220	*2		3.38	
光重合開始剤(C)				
イルガキュア-907	*3	4.50	4.50	4.50
DETX-S	*4	0.45	0.45	0.45
硬化剤(D)				
D-1		17.62	17.62	
TEPIC	*5			17.62
熱硬化触媒				
メラミン		1.00	1.00	1.00
フィラー				

硫酸バリウム		15. 15	15. 15	15. 15
フタロシアニンプルー		0. 45	0. 45	0. 45
添加剤				
BYK-354	* 6	0. 39	0. 39	0. 39
KS-66	* 7	0. 39	0. 39	0. 39
溶剤				
CA	* 8	4. 87	4. 87	4. 87

【0113】

注

- 1 日本化薬(株)製 : ジペンタエリスリトールポリアクリレート
 2 日本化薬(株)製 : ε-カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート
 3 Vantico社製 : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン
 4 日本化薬(株)製 : 2, 4-ジエチルチオキサントン
 5 日産化学(株)製 : トリグリシジルイソシアヌレート
 6 ビックケミー社製 : レベリング剤
 7 信越化学(株)製 : 消泡剤
 8 : カルビトールアセテート

【0114】

表 2

評価項目	実施例		比較例
	1	2	
タック性	○	○	○
現像性	○	○	○
解像性	○	○	○
光感度	12	8	11
表面光沢	○	○	○
基板そり	△	○	×
屈曲性	△	○	×
密着性	○	○	○
鉛筆硬度	8H	4H	7H
耐溶剤性	○	○	×
耐酸性	○	○	×
耐熱性	○	○	○
耐金メッキ性	○	○	○
耐PCT性	○	○	×
耐熱衝撃性	○	○	×

【0115】

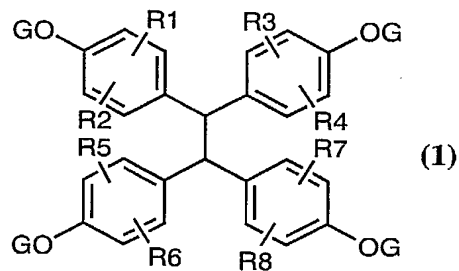
上記の結果から明らかなように、硬化剤として一般式(1)で示される化合物を含む本発明の感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、耐溶剤性、耐酸性、耐PCT性に特に優れ、また、硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板のそりの少ないという特徴があり、本発明の感光性樹脂組成物は特にプリント基板用感光性樹脂組成物として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光感度に優れ、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等に優れた感光性樹脂組成物、並びにその硬化物を提供する。

【解決手段】 アルカリ水溶液可溶性樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C)、及び下記一般式 (1)



[式中、R 1～R 8 はそれぞれ独立して水素原子、C 1～C 4 のアルキル基またはハロゲン原子を示し、G はグリシジル基を示す]

で表されるテトラフェニルエタン誘導体エポキシ化物を含有する硬化剤 (D) を含む感光性樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 3 1 9 5 3
受付番号	5 0 4 0 0 2 0 7 4 3 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 2 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 2月 9日

特願 2 0 0 4 - 0 3 1 9 5 3

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号
氏 名	日本化薬株式会社